

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : H01F 1/36, 1/44		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/26927
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	11. Mai 2000 (11.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08352 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1999 (04.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 152.9 4. November 1998 (04.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MEDI- PORT KARDIOTECHNIK GMBH [DE/DE]; Wiesenweg 10, D-12247 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSKE, Norbert [DE/DE]; Eschenbachstrasse 4, D-12437 Berlin (DE). (74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; Gulde Hengelhaupt Ziebig, Schützenstrasse 15 - 17, D-10117 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: MAGNETIC PARTICLES, MAGNETIC DISPERSIONS AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF			
(54) Bezeichnung: MAGNETISCHE TEILCHEN, MAGNETISCHE DISPERSIONEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to magnetic particles, magnetic dispersions and methods for the production thereof. The objective of the invention is to provide magnetic particles and magnetic dispersions in addition to methods that enable the magnetic particles and magnetic dispersions to be produced, whereby said particles have hydrophobic and hydrophilic surface characteristics and are able to enter into bonding reactions with other molecules and have a high aggregate stability in aqueous solvents as well as in organic solvents. This is achieved by means of magnetic particles that are characterized in that a compound of general formula (I) is bonded to the surface of the magnetic particles, whereby R₁ represents a carboxylic acid group, sulphononic acid group or phosphonic acid group or the salts thereof, R₂ represents alkyl or alkenyl groups of C₁ C₃₀ atoms, with or without OH groups, R₃ represents a group with a positive induction effect such as unbranched and branched alkyl groups with C₁-C₁₀ atoms in addition to hydrogen, and B represents 1-4 methylene groups.</p>		$\begin{array}{c} \text{R}_1 - \text{B} - \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R}_2 \end{array} \\ \\ \text{R}_3 \end{array} \quad (I)$	
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung bezieht sich auf magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und Verfahren zu Ihrer Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sowohl magnetische Teilchen und magnetische Dispersionen als auch Herstellungsverfahren für diese anzubieten, wobei die Teilchen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Oberflächeneigenschaften aufweisen, Bindungsreaktionen mit weiteren Molekülen einzugehen in der Lage sind und sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln eine hohe Aggregationsstabilität aufweisen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit magnetischen Teilchen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß auf der Oberfläche von magnetischen Partikeln, eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gebunden ist, wobei R₁ eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze; R₂ Alkyl oder Alkenylgruppen von C₁ bis C₃₀, mit oder ohne OH-Gruppen; R₃ Gruppe mit positivem Induktionseffekt wie unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von C₁ bis C₁₀ sowie Wasserstoff und B 1 bis 4 Methylengruppen sind.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

**Magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und
Verfahren zu ihrer Herstellung**

10

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf magnetische Teilchen,
magnetische Dispersionen und Verfahren zu Ihrer
Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und
6.

Magnetische Teilchen werden auf vielfältige Weise in
Wissenschaft und Technik eingesetzt. Hierbei wird in
der Regel ihre Eigenschaft ausgenutzt, im Magnetfeld
manipulierbar zu sein. Gemäß ihrem Verhalten im
Magnetfeld unterscheidet man superparamagnetische und
ferromagnetische Teilchen. Ferromagnetische Teilchen
besitzen größere magnetische Momente, so daß sich die
Teilchen zu größeren Aggregaten zusammenlagern können,
während superparamagnetische Teilchen keinen merklichen
Eigenmagnetismus aufweisen, sondern nur im Magnetfeld
manipulierbar sind und sich spontan nicht zu größeren
Aggregaten zusammenfinden. Superparamagnetische Eigen-
schaften bilden sich ab einer bestimmten Teilchengröße
aus, die in der Regel unter 50 nm liegt.

Die Verwendung von magnetischen Teilchen auf dem Gebiet
der Medizin erfordern spezielle Oberflächenbehandlungen
und Modifizierungen. So ist es bekannt, daß magnetische
Teilchen mit Polymeren beschichtet werden können, um
toxische Wirkungen einzuschränken oder zu verhindern.

5 Desweiteren werden magnetische Teilchen, insbesondere ferromagnetische Teilchen auch in Polymere eingearbeitet, um diesen Polymeren magnetische Eigenschaften zu verleihen.

10 Bei der Herstellung von magnetischen Dispersionen, insbesondere von sogenannten magnetischen Flüssigkeiten, werden die magnetischen Teilchen gegen Aggregation und Sedimentation durch Oberflächenmodifizierung mit Tensiden geschützt, so daß es möglich
15 ist, magnetische Flüssigkeiten auf der Basis wäßriger und organischer Lösungsmittel herzustellen. Diese Art von Dispersionen werden hauptsächlich in der Speichertechnik benötigt. Die superparamagnetischen Flüssigkeiten finden insbesondere in der
20 Separationstechnik (WO 95/03128) und in der Schmiertechnik Verwendung.

Die Stabilisierung superparamagnetischer Teilchen in Flüssigkeiten gegen Aggregation und auch Sedimentation
25 beruhen auf der Eigenschaft der zur Stabilisierung verwendeten Tenside entweder eine hydrophobe Schicht oder eine hydrophile Schicht auszubilden, je nachdem, welches Molekülteil des Tensides in die Flüssigkeit hineinragt. Superparamagnetische Teilchen, die auf
30 ihrer äußeren Oberfläche insbesondere hydrophil orientierte Tensidmolekülteile aufweisen, sind in wäßrigen Medien dispergierbar, während entsprechend hydrophob modifizierte Teilchenoberflächen in organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind.

35 Eine Hydrophilisierung erreicht man mit wasserlöslichen Polymeren, die durch eine koordinative Bindung eines zum Kontakt an die Teilchenoberfläche fähigen Moleküls fixiert werden kann, z. B. durch Adsorption von

5 Dextranen oder Polyalkylenglykolen (WO 94/21240). Der
Kontakt zur Teilchenoberfläche erfolgt dabei in der
Regel über eine Carboxy-Gruppe. Hydrophile
Teilchenoberflächen erhält man auch, wenn eine
biomolekulare Adsorptionsschicht erzeugt werden kann,
10 z. B. aus mittelkettigen Fettsäuren als innere Schicht
und ethoxylierten Alkoholen als äußere Schicht
(DE 43 25 386 und DE 4372 826).

15 Nachteile dieser Magnetflüssigkeiten bestehen in der
losen Bindung der äußeren Adsorptionsschicht zur
inneren Adsorptionsschicht. Zur Vermeidung einer
Desorption muß oft ein hoher Volumenanteil der zweiten
Schicht auch in der Trägerflüssigkeit vorhanden sein.
Bei chemischen Reaktionen reagieren dann sowohl die
20 adsorbierten als auch gelösten Bestandteile. Ihre
Trennung nach erfolgter Reaktion ist schwierig.

25 Tensidstabilisierte magnetische Teilchen, die sich
sowohl in organischen als auch in wäßrigen
Lösungsmitteln dispergieren lassen, sind nicht bekannt.
Ebenfalls nicht bekannt sind magnetische Teilchen, die
neben ihrer universellen Dispergierbarkeit auch eine
funktionelle Bereitschaft zeigen, chemische Reaktionen
einzugehen. Weitere chemische Reaktionen mit der
30 Oberfläche von magnetischen Teilchen zu initiieren,
würde die Möglichkeit eröffnen, in einem viel größeren
Maße die magnetischen Teilchen als eine Art Carrier in
beispielsweise Organismen einzusetzen.

35 In der US 5683615 sind magnetorheologische
Flüssigkeiten beschrieben. Diese Flüssigkeiten können
im Magnetfeld ihre Fließfähigkeit bis hin zum festen
Aggregatzustand verändern. Sie unterscheiden sich damit

5 wesentlich von den sogenannten superparamagnetischen
Flüssigkeiten.

Die magnetorheologische Flüssigkeit, wie sie in der
US 5683615 beschrieben ist, besteht aus magnetischen
10 Teilchen, einer Trägerflüssigkeit und Additiva auf der
Basis von Thiocarbamaten.

Diese Verbindungsgruppen der Thiocarbamate sind nicht
dazu geeignet, sich so an die magnetischen Teilchen
15 anzulagern, daß hydrophobe und hydrophile
Oberflächeneigenschaften entstehen, und Bindungs-
reaktionen mit weiteren Molekülen eingegangen werden
können.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sowohl
magnetische Teilchen und magnetische Dispersionen als
auch Herstellungsverfahren für diese anzubieten, wobei
die Teilchen sowohl hydrophobe als auch hydrophile
Oberflächeneigenschaften aufweisen, Bindungsreaktionen
25 mit weiteren Molekülen einzugehen in der Lage sind und
sowohl in wäßrigen als auch in organischen
Lösungsmitteln eine hohe Aggregationsstabilität
aufweisen.

30 Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden
Teilen der Ansprüche 1, 6 und 11.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den
Unteransprüchen angegeben.

35 Die erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen sind
aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften vorteil-
hafterweise in der Lage sowohl in wäßrigen als auch in
organischen Trägerflüssigkeiten dispergiert werden zu

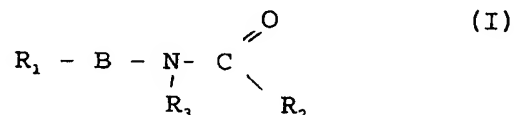
5 können. Außerdem besitzen sie chemisch reaktive Gruppen im hydrophilen Teil und chemisch reaktive Gruppen im hydrophoben Teil der Oberfläche.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß magnetische
10 Teilchen unter erfindungsgemäßen Bedingungen sogenannte amphiphile Verbindung an ihrer Oberfläche anlagern, wobei sich gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Oberflächenbereiche ausbilden.

Hierzu sind insbesondere N-acylierte, substituierte
15 Aminosäuren geeignet.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt.

20



25

wobei

R_1 eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze,

R_2 Alkyl oder Alkenylgruppen von C_1 bis C_{30} , mit oder ohne OH-Gruppen, enthalten,

30

R_3 Gruppen mit positivem Induktionseffekt wie unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von C_1 bis C_{10} , sowie Wasserstoff, und

B 1 bis 4 Methylengruppen sind.

35

So kann R_2 z. B. aus Myristin-, Laurin-, Öl-, Linol-, Linolen-, Undecylen mit endständiger Doppelbindung oder Rizinolsäure bestehen.

5 Es hat sich weiterhin gezeigt, daß nach an sich
bekannter Herstellung magnetischer Teilchen,
beispielsweise durch Fällungsreaktion, durch einfache
Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine
10 Stabilisierung der Teilchen unter Beibehaltung der
hydrophoben und hydrophilen Moleküleigenschaften
erfolgt.

Die in den hydrophoben und hydrophilen Bereichen
vorhandenen funktionellen Gruppen eignen sich
15 hervorragend zusätzlich zur Ankopplung weiterer
oberflächenmodifizierender und die physikalischen,
chemischen und biochemischen Eigenschaften verändernder
Moleküle.

20 So sind in der wäßrigen Phase sowohl Umsetzungen mit
einem Säureanion als auch ungesättigten Verbindungen
bzw. Hydroxylgruppen der Verbindungen in Formel (I)
möglich, wie z. B. mit Biomakromolekülen. In der
wäßrigen Phase sind chemische Umsetzungen mit der
25 Säuregruppe R_1 und den reaktionsfähigen Verbindungen
von R_2 möglich.

Die magnetischen Partikel, die in den erfindungsgemäßen
magnetischen Teilchen enthalten sind, bestehen aus
30 Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, Eisenmischoxide von Fe_2O_3 und Oxiden
zweiwertiger Metallionen wie Magnesium, Beryllium,
Zink, Mangan, Cobalt, Barium, Strontium und Kupfer
sowie aus Mischoxide mit dreiwertigen Metallionen wie
Aluminium, Chrom und seltene Erden oder Mischungen
35 davon.

Eine weitere vorteilhafte Modifizierung der
physikalischen und chemischen Eigenschaften der
erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen und deren

5 Dispersionen wird durch eine Einarbeitung (Mischung)
 bzw. durch Verbinden mit polymeren Substanzen wie z. B.
 Polystyren, Melaminharze oder Polyacrylate erreicht.

10 Die aus den erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen
 hergestellten magnetischen Dispersionen besitzen den
 großen Vorteil, daß die Umwandlung von einer Dispersion
 auf Wasserbasis in eine Dispersion auf Basis
 organischer Lösungsmittel und umgekehrt auf einfache
15 Weise durch Ausfällung der magnetischen Teilchen mit
 Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, wie
 Aceton und/oder niedere Alkohole (Ethanol), und deren
 Redispergierung in wäßriger oder organischer Phase
 möglich ist. Die Entfernung von sonst üblicherweise in
20 der flüssigen Phase vorkommenden Tensiden bzw. ein
 Zusatz von weiteren Tensiden als Dispergierhilfsmittel
 kann hier entfallen.

 Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen
 näher erläutert.

25

Beispiel 1

Zur Herstellung von Magnetitteilchen:

105 g Eisen(II)chlorid als Tetrahydrat und 410 g
40%-ige, wäßrige Eisen(III)chlorid-Lösung werden in
30 100 ml konz. Ammoniumhydroxid vermischt, wobei sich
 die Magnetitteilchen als schwarzer Niederschlag
 bilden. Die Teilchen der instabilen Dispersion
 werden im Magnetfeld von der wäßrigen
 Trägerflüssigkeit separiert, und die überstehende
35 Lösung wird mit Wasser ausgetauscht. Dieser Prozeß
 wird noch zweimal wiederholt. Die hydrophilen
 Teilchen sind Ausgangsprodukt für die weiteren
 Reaktionen.

5

Beispiel 2

Zur Herstellung von Maghemit-Teilchen:

Die unter 1 hergestellten Teilchen werden mit 100 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung aus Natriumhypochlorid unter Rühren bei Zimmertemperatur versetzt. Es erfolgt eine Gasentwicklung. Am Ende der Reaktionen haben die Teilchen eine bräunliche Farbe.

15

Beispiel 3

Zur Herstellung von amphiphilen Magnetitteilchen:

Zu 50 ml der in Beispiel 1 hergestellten wäßrigen Dispersion mit Magnetitteilchen werden bei 40°C 75 g Korantin SH (Produkt der BASF) unter Rühren hinzugesetzt, und die Mischung auf 60-70°C erwärmt. In dieser Zeit erfolgt die Adsorption des Korantin SH an die Oberfläche der Teilchen. Danach wird nach Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert von 4 eingestellt, wobei die modifizierten Teilchen aggregieren und mittels eines Magneten sedimentieren. Die Teilchen werden einmal mit dest. Wasser und dann mit Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend auf einer Tonkachel an der Luft getrocknet.

30

Beispiel 4

Bildung einer stabilen wäßrigen Dispersionen:

10 g der so hergestellten Teilchen gibt man in 100 ml einer ammoniumhydroxidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von 9. Die Teilchen beginnen sich schon bei Raumtemperatur langsam zu dispergieren. Dieser Prozeß beschleunigt sich sehr, wenn die Lösung auf 70°C unter Rühren erwärmt wird. Nach 30

5 Minuten erhält man eine magnetische Flüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 8 mT.

Beispiel 5

10 *Bildung einer stabilen Dispersion auf Basis von Kohlenwasserstoffen:*

20 g der modifizierten Teilchen von Beispiel 3 werden unter Rühren bei 100°C in 100 ml iso-Octan gegeben. An den Teilchen haftendes Restwasser wird
15 dabei verdampft. Nach 30 Min. hat sich eine magnetische Flüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 15 mT gebildet.

20 Beispiel 6

Bildung einer Magnetflüssigkeit auf Kohlenwasserstoffbasis aus einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Wasser:

Zu 100 ml der in Beispiel 4 hergestellten
25 Magnetflüssigkeit auf wäßriger Basis gibt man einige Milliliter einer verdünnten Salzsäurelösung bis die modifizierten Teilchen aggregieren. Diese werden mittels eines Permanentmagneten am Gefäßboden gesammelt und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen.

30 Danach gibt man 50 ml iso-Octan zu und erwärmt die Mischung unter Rühren auf 50°C bis die nun hydrophoben Teilchen in der Octanphase dispergiert sind. Die gebildete Magnetflüssigkeit auf Basis von Oktan wird heiß filtriert und soweit eingeeengt, daß
35 eine Sättigungsmagnetisierung von 40 mT erreicht wird. Das Produkt ist sedimentationsstabil über mehrere Monate.

5 **Beispiel 7**

Bildung einer wäßrigen Magnetflüssigkeit aus einer
 auf Kohlenwasserstoff basierenden Magnetflüssigkeit:
 100 ml der in Beispiel hergestellten Magnet-
 flüssigkeit auf Basis von iso-Octan, wird durch
10 Zugabe von 50 ml Aceton destabilisiert. Die Teilchen
 werden mittels Magnet separiert und mit zuerst
 Ethanol dann Wasser gewaschen. Anschließend werden
 die Teilchen in einer ammoniumhydroxidhaltigen
 wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 9 bei 80°C
15 unter Rühren dispergiert
 Nach Filtration durch ein Glaswollefilter erhält man
 eine wäßrige Magnetflüssigkeit mit einer
 Sättigungsmagnetisierung von 5 mT.

20

Beispiel 8

Zur Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis
 von Vakuumpumpenölen (Mineralölraffinate):
 Dazu verwendet man als Zwischenprodukt die wäßrige
25 Magnetflüssigkeit, hergestellt nach Beispiel 4.
 Diese wird mit verdünnter Salzsäure destabilisiert,
 das Wasser wird destillativ entfernt und es werden
 100 ml des Öls AN 62 (Produkt von Leybold)
 hinzugesetzt, wobei die Mischung auf 120°C erwärmt
30 wird. Es bildet sich eine Magnetflüssigkeit auf
 Basis von AN 62 mit einer Sättigungsmagnetisierung
 von 40 mT.

Beispiel 9

35 *Herstellung einer wäßrigen Magnetflüssigkeit:*
 105 g Eisen(II)chlorid als Tetrahydrat und 410 g
 40%-ige, wäßrige Eisen(III)chlorid-Lösung werden in
 100 ml konz. Ammoniumhydroxid vermischt, wobei sich
 die Magnetitteilchen bilden. Die Teilchen der

5 instabilen Dispersion werden im Magnetfeld separiert und die überstehende Lösung wird mit Wasser ausgetauscht. Dieser Prozeß wird noch zweimal wiederholt.

10 Danach werden bei 40°C 75 g Korantin SH (Produkt der BASF) unter Rühren hinzugesetzt und die Mischung auf 60-70°C erwärmt. Dabei bildet sich eine sedimentationsstabile Magnetflüssigkeit, deren Sättigungsmagnetisierung 12 mT betrug.

15 Die Magnetflüssigkeit wird durch Mineralsäurezusatz, z. B. verdünnte Salzsäure, unter Bildung von hydrophoben Magnetitteilchen instabil. Dieser Prozeß kann durch Zusatz von z. B. Ammoniumhydroxid vollständig rückgängig gemacht werden und mehrmals wiederholt werden.

20

Beispiel 10

Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von
Oktan: Die im Beispiel 9 hergestellte
25 Magnetflüssigkeit wird durch Zusatz von Essigsäure (pH>6) so instabil, daß die nun hydrophoben Teilchen ausfallen und die überstehende wäßrige Lösung weitgehend abdekantiert werden kann. Anschließend setzt man 100 ml iso-Oktan hinzu und entfernt das Restwasser destillativ mit Hilfe eines
30 Wasserabscheiders. Die gebildete Magnetflüssigkeit auf Basis von Oktan wird heiß filtriert und soweit eingeeengt, daß eine Sättigungsmagnetisierung von 40 mT erreicht wird. Das Produkt ist sedimentationsstabil über mehrere Monate.

35

Beispiel 11

Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von
Poly- α -Olefinöl: Dazu verwendet man das unter
Beispiel 10 hergestellte Zwischenprodukt: Das Poly-

5 α -Olefinöl wird der magnetischen Flüssigkeit auf
Basis von Oktan zugesetzt und das Oktan wird bei
140°C aus der Lösung entfernt. Das Endprodukt ist
eine stabile Magnetflüssigkeit auf Basis von Poly- α -
10 Olefinöl mit einer Sättigungsmagnetisierung von
70 mT.

Beispiel 12

Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von
Vakuumpumpenölen (Mineralölraffinate): Dazu
15 verwendet man als Zwischenprodukt die wäßrige
Magnetflüssigkeit, hergestellt nach Beispiel 9.
Diese wird mit verdünnter Salzsäure destabilisiert,
das Wasser wird destillativ entfernt und es werden
100 ml des Öls AN 62 (Produkt von Leybold)
20 hinzugesetzt, wobei die Mischung auf 120°C erwärmt
wird. Es bildet sich eine Magnetflüssigkeit auf
Basis von AN 62 mit einer Sättigungsmagnetisierung
von 40 mT.

5

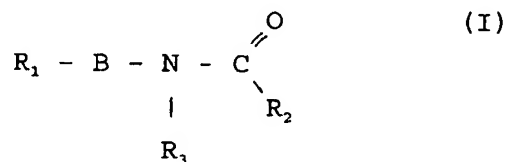
Magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und
Verfahren zu ihrer Herstellung

10

Patentansprüche

1. Magnetische Teilchen ,
dadurch gekennzeichnet, daß
15 auf der Oberfläche von magnetischen Partikeln,
eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)

20



25

- gebunden ist, wobei
R₁ eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder
Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze,
R₂ Alkyl oder Alkenylgruppen von C₁ bis C₃₀, mit
oder ohne OH-Gruppen,
30 R₃ Gruppe mit positiven Induktionseffekt wie
unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von
C₁ bis C₁₀, sowie Wasserstoff
und
B 1 bis 4 Methylengruppen sind.

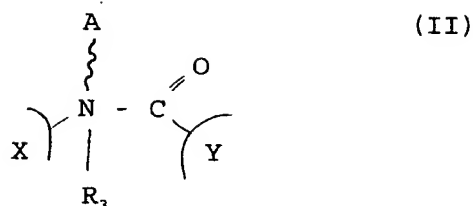
35

2. Magnetische Teilchen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I)
gemäß der allgemeinen Formel (II)

40

5

10



15

an die Oberfläche des magnetischen Partikels gebunden ist, wobei

A den Bindungsbereich an die Oberfläche,

X den hydrophilen Bereich der Verbindung (I) [R₁-B-] und

20

Y den hydrophoben Bereich der Verbindung (I) [R₂] kennzeichnet.

3. Magnetische Teilchen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

25

daß die magnetischen Partikel Maghemit, Magnetit und/oder Metallferrite sind.

4. Magnetische Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

30

dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der magnetischen Partikel 2 bis 1000 nm beträgt.

5. Magnetische Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

35

dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Partikel Gemische und/oder Verbunde von Maghemit, Magnetit und/oder Metallferrite mit Polymeren sind.

5

6. Verfahren zur Herstellung magnetischer Teilchen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 auf an sich bekannte Weise durch eine alkalische Fällungsreaktion von Eisensalzlösungen und/oder eisenhaltigen Metallsalzlösungen eine magnetische Partikeldispersionen hergestellt wird, eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) unter
- 15 Aufrechterhaltung eines pH-Wertes >7 zugesetzt und die wäßrige Phase oder die entstandenen magnetischen Teilchen entfernt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die magnetischen Teilchen getrocknet werden.
8. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Dispersionen auf Wasserbasis, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 die magnetischen Teilchen gemäß Anspruch 1 ohne Zusatz von Dispergierhilfsmitteln in Wasser dispergiert werden.
9. Verfahren zur Herstellung einer magnetischen Dispersion auf Basis organischer Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30 die magnetischen Teilchen gemäß Anspruch 1 ohne Zusatz von Dispergierhilfsmitteln in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden.
- 35
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 als organische Lösungsmittel apolare aprotische
Lösungsmittel eingesetzt werden.
11. Verfahren zur Herstellung von magnetischen
Dispersionen auf Wasserbasis,
10 dadurch gekennzeichnet, daß
die magnetischen Teilchen der gemäß Anspruch 9
hergestellten magnetischen Dispersion separiert
und eine Redispergierung der magnetischen Teilchen
in einer wäßrigen Phase mit einem pH-Wert >7
15 erfolgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Separierung der magnetischen Teilchen durch
20 Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln
und Abtrennen der flüssige oder festen Phase auf
an sich bekannte Weise erfolgt.
13. Verfahren nach Anspruch 11,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
daß die Separierung der magnetischen Teilchen
durch Anlegen eines magnetischen Feldes erfolgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
30 dadurch gekennzeichnet, daß
die Redispergierung zwischen 40 und 90 °C erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
35 die wäßrige Phase gepuffert ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß

5 die Redispergierung ohne Zusatz von
 Dispergiermitteln wie Tenside erfolgt.

10 17. Verfahren zur Herstellung von magnetischen
 Dispersionen auf Basis organischer Lösungsmittel ,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 die magnetischen Teilchen der gemäß Anspruch 8
 hergestellten magnetischen Dispersion separiert
 und eine Redispergierung der magnetischen Teilchen
 in einem organischen Lösungsmittel erfolgt.

15 18. Verfahren nach Anspruch 15,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 die Redispergierung zwischen 40 und 90°C erfolgt.

20 19. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 die Redispergierung ohne Zusatz von
 Dispergiermitteln wie Tenside erfolgt.

25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 die Separierung der magnetischen Teilchen durch
 Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln
 und Abtrennen der flüssige oder festen Phase auf
30 an sich bekannte Weise erfolgt.

 21. Verfahren nach Anspruch 17 bis 19,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 daß die Separierung der magnetischen Teilchen
35 durch Anlegen eines magnetischen Feldes erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: tional Application No

PCT/EP 99/08352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01F1/36 H01F1/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 064 550 A (WYMAN JOHN E) 12 November 1991 (1991-11-12) column 2, line 50 -column 3, line 7 column 5, line 25 -column 6, line 68; claims 1,6,12,26; examples 4,9 ---	1-10,12, 13,17, 20,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 031 (E-707), 24 January 1989 (1989-01-24) & JP 63 232402 A (NIPPON SEIKO KK), 28 September 1988 (1988-09-28) abstract -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2000

Date of mailing of the international search report

21/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In tional Application No

PCT/EP 99/08352

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5064550 A	12-11-1991	WO 9014672 A	29-11-1990
JP 63232402 A	28-09-1988	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08352

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01F1/36 H01F1/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 064 550 A (WYMAN JOHN E) 12. November 1991 (1991-11-12) Spalte 2, Zeile 50 -Spalte 3, Zeile 7 Spalte 5, Zeile 25 -Spalte 6, Zeile 68; Ansprüche 1,6,12,26; Beispiele 4,9 ----	1-10,12, 13,17, 20,21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 031 (E-707), 24. Januar 1989 (1989-01-24) & JP 63 232402 A (NIPPON SEIKO KK), 28. September 1988 (1988-09-28) Zusammenfassung -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decanniere, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08352

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
----------------------------------------------------	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

US 5064550 A	12-11-1991	WO 9014672 A	29-11-1990
--------------	------------	--------------	------------

JP 63232402 A	28-09-1988	KEINE	
---------------	------------	-------	--